

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-063341**

(43)Date of publication of application : **11.04.1985**

(51)Int.Cl.

**C22C 21/00**

**B41N 1/08**

(21)Application number : **58-170804**

(71)Applicant : **KOBE STEEL LTD  
MITSUBISHI CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **16.09.1983**

(72)Inventor : **SHIMIZU SHIGEKI  
ONOSE MASAYUKI  
FUMIYA SHINICHI  
USUI HIDEYOSHI  
KAWAGUCHI MASAHIRO  
OMURA KENZO**

## (54) HIGH STRENGTH ALUMINUM ALLOY PLATE FOR PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high-strength Al alloy plate having improved performance as a lithographic printing plate by providing elliptical recesses of waveform pattern on the surface of the Al alloy contg. Mn is a specified amt. and etching chemically said surface thereby forming fine recesses.

CONSTITUTION: An Al alloy plate contg. 0.5W2.5wt% Mn is passed through rolls having roughened surfaces in the final cold rolling stage by which the elliptical recesses of a waveform pattern independent from each other or superposed on each other are formed on the plate surface at  $\geq 200$  pieces/mm<sup>2</sup> density. Fine recessed patterns having 1W10 $\mu$ ; average pitch are formed thereon by using a chemical etching bath. The production process is rationalized by the above-mentioned method without subjecting the plate to brushing and electrolytic etching. The Al alloy plate for a lithographic printing plate produced in such a way provides an excellent effect such as good reproducibility of dots, low reflectivity easy visibility of wetting state, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-63341

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)4月11日

C 22 C 21/00  
B 41 N 1/088218-4K  
8205-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 印刷版用高強度アルミニウム合金板

⑰ 特 願 昭58-170804

⑱ 出 願 昭58(1983)9月16日

⑲ 発 明 者 清水 茂 樹 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内  
⑲ 発 明 者 小 野 瀬 優 幸 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内  
⑲ 発 明 者 文 屋 信 一 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内  
⑲ 発 明 者 碓 井 栄 喜 真岡市高勢町3丁目162  
⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
⑲ 代 理 人 弁理士 丸 木 良 久  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

印刷版用高強度アルミニウム合金板

## 2. 特許請求の範囲

(1) Mn 0.5~2.5wt%を含有し、残部不純物およびAlからなるアルミニウム合金の表面に、互に独立或いは重なり合って波状模様をなす長円状の凹部が 200個/mm<sup>2</sup>以上の密度で形成されており、かつ、その上に化学エッチングによる平均ピッチが1~10μである微細凹部が形成されていることを特徴とする印刷版用高強度アルミニウム合金板。  
(2) プレスにより形成された長円状の凹部が、長軸平均長さ 10~140μ、短軸平均長さ 7~80μ、中心線平均粗さ 0.3~1.5μであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の印刷版用高強度アルミニウム合金板。  
(3) 化学エッチングにより形成された凹部の密度が、5,000~200,000個/mm<sup>2</sup>であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の印刷版用高強度アルミニウム合金板。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は印刷版用高強度アルミニウム合金板に関するものである。

現在アルミニウムは平版印刷版を製造する基材として広く使用されている。そして、アルミニウムの平版印刷版はアルミニウム表面を粗面化して砂目を形成させ、感光性組成物を塗布しこれを露光現像して印刷すべき画像部をレジスト層として残すことによって得られる。

しかして、アルミニウム表面に砂目を形成させる目的は2つあり、その第一は印刷操作中に刷版に適切な保水性を与えること、第二にホトレジスト被覆とアルミニウム表面との接着性を高め、十分な耐刷力を与えることである。

この砂目立ての方法としては、ボールグレイニング、ワイヤグレイニング等の機械的方法や酸またはアルカリ溶液中でエッチングする化学的方法、さらに、主として酸系の溶液中で電解エッチングする電気化学的方法等が実用化されている。しかして、機械的砂目立て法を行なう場合の問題

点は、機械や研磨剤の調整に相当の熟練度を必要とすること、粗面化されたアルミニウム板の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等を取除く作業を要することであり、また、化学的砂目立て法の問題は、浴組成、浴温度等を可成り狭い範囲に管理する必要があるばかりでなく、平版印刷版支持体として必要な表面粗さを得るために、比較的長時間のエッチングを要することであり、さらに、最も高性能の砂目が得られる電気化学的砂目立て法を採用した場合は、その電力消費が印刷版の製造原価に占める割合が相当大きくなるという問題がある。

このような砂目立て法の問題点を解消する方法として、特開昭55-074898号公報にはグレーニング面を有するロールにアルミニウムを通して、深さ3.5 $\mu$ 以下の孔を形成させること特徴とする砂目製造法が記載されている。この公報の砂目立て法は、操作が単純で、かつ、従来の機械的砂目立て法のように、研磨剤、アルミニウム屑等を取除く作業は不要で、さらに、処理速度も大

きいので製造プロセスが大幅に合理化される可能性を有しているが、プレスにより孔を作成する際、孔の深さだけをコントロールしたのでは、平版印刷版としての好ましい砂目を提供することができず、この方法は未だ実用化に致っていない。また、特開昭54-063902号公報には、ブラシ研磨により比較的粗い大きなピッチの凹構造を形成させ、次いで、化学洗浄により研磨剤やアルミニウム屑を化学的に除去させた後、電気化学エッチングにより微細なピッチの凹構造を形成させることにより、大きなピッチと小さなピッチの二種の凹構造を有する砂目立て法の製造法が記載されているが、このような、粗面構造を有する砂目は印刷版としての保水性、レジストの接着性の点で優れているが、この公報記載の方法では製造プロセスが複雑となり、製造コストが高くなるという問題点があり、即ち、機械的砂目立て法と電気化学的砂目立て法の両方の問題点を有する。

本発明者は、このような事情に鑑み、製造プロセスを大幅に合理化するのみならず、平版印刷版

用支持体としての性能を満足しうるように研究を重ねた結果、安価で新しい印刷版用高強度アルミニウム合金板を完成したのである。

本発明に係る印刷版用高強度アルミニウム合金板の特徴とするところは、Mn 0.5~2.5wt%を含有し、残部不純物およびAlからなるアルミニウム合金の表面に、互に独立或いは重なり合って波状模様をなす長円状の凹部が200個/ $\text{mm}^2$ 以上の密度で形成されており、かつ、その上に化学エッチングによる平坦ピッチが1~10 $\mu$ である微細凹部が形成されていることにある。

また、本発明に係る印刷版用高強度アルミニウム合金板は、長円状の凹部がプレスにより形成され、その大きさを、長軸平均長さ10~140 $\mu$ 、短軸平均長さ7~80 $\mu$ とし、また、中心線平均粗さは0.3~1.5 $\mu$ とし、さらに、化学エッチングにより形成された凹部の密度は、5,000~200,000個/ $\text{mm}^2$ とするものである。

本発明に係る印刷版用高強度アルミニウム合金板は、プレスにより形成された粗くて大きなピッ

チの凹構造と化学エッチングにより形成された微細で細かいピッチの凹構造を併せ有するMn 0.5~2.5wt%を含有するアルミニウム合金板であり、即ち、このMn 0.5~2.5wt%含有のアルミニウム合金板を圧延して所定の板厚とするに際して、表面を粗面化した圧延ロールで連続的にプレスすることにより、ロール表面の粗面形状をアルミニウム合金板に転写し、その後、化学エッチングすることにより、上記の2種の凹構造を有する砂目形状を、ブラシ研磨や電解エッチングを施すことなく、印刷版用高強度アルミニウム合金板が得られるのである。

以下、本発明に係る印刷版用高強度アルミニウム合金板について詳細に説明する。

先ず、印刷版用高強度アルミニウム合金板の含有成分および成分割合について説明する。

Mnは化学エッチングにより緻密で、かつ、適当な深さを有する凹構造を均一にそして多数形成するため、および、強度や取扱い性の向上のために含有させる元素であり、含有量が0.5wt%未満

ではMn化合物の析出が少なく化学エッチングにより充分な粗面が得られず、深い凹凸を得るために長時間のエッチングを行なうと、全面溶解しプレスによる凹部が消滅するようになり、また、2.5wt%を超えて含有されるとMn化合物が粗大化し、均一性が低下すると共に靱性も低下する。よって、Mn含有量は0.5~2.5wt%とする。

このMn以外にFe、Cu、Mg、Znを適宜含有させてもよく、FeはMnの晶出、析出を助長しMn化合物と結合してこれも微細化する作用があり、望ましい含有量は0.05~1.5wt%であり、Cuはエッチング効果の向上および強度向上のために有効な元素であり、含有量は0.05~1wt%が望ましく、Mgは強度向上のために有効な元素であり、2wt%以下の含有は許容される。また、ZnはMgとの共存で強度を向上させるので、5wt%以下で含有させてもよい。その他、Si、Tiおよび他の不純物は通常市販の工業純アルミニウムに含有される程度の範囲の含有量であれば何等支障はない。

損なうことはないが、Mnの固溶量は少ないことが望ましく、このためにはある程度以上の高温で、例えば、250℃以上で熱間圧延を終了させることが望ましい。

Mn固溶量を減少させるためには冷間圧延の途中で、中間焼鈍を行なってもよく、この中間焼鈍の採用は材料を軟化し、粗面化ロールの表面形状を効率よく転写する上でも有効である。

この粗面化ロールは、例えば、鋼製の10~1000μmの微粒子をインペラー回転数1500~3000rpm、グリッド投入量10~500Kg/minの条件で回転中のロールに噴射させて製造される。そして、このロールを使用してアルミニウム合金を圧延する際、1パス当りの圧下率は3~50%程度が好ましく、必要に応じて複数回圧延することも有効である。圧延されたアルミニウム合金板は表面に長円形の凹部が密に並び、かつ、そのフリンジが一部重なり合って波状模様を形成している。この長円形凹部の深さは、中心線平均粗さR<sub>a</sub>が0.3~1.5μmが保水性、小点再現性の点から好ましい。そし

次に、本発明に係る印刷版用高強度アルミニウム合金板の製造法について説明すると、上記説明したアルミニウム合金溶湯を常法により鋳造、均質化処理、熱間圧延した後、冷間圧延を行ない所定の板厚にするが、少なくとも最終1パスを表面を粗面化したロールを用いて圧延することによりロール表面の粗面形状をアルミニウム合金板表面にプレス転写する。

均質化処理条件は、本発明に係る印刷版用高強度アルミニウム合金板に使用するアルミニウム合金では、400~500℃の温度域でAl-Mn系析出物が多量に形成され、中間焼鈍を行なった場合、その再結晶粒を粗大化し、その結果、繰返し曲げ寿命が低下するため500~610℃×48Hrが望ましいが、曲げ性が従来材より向上しているので500℃以下でも可能である。610℃、48Hrを超えて均質化処理を行なっても効果が飽和し、不経済で無駄である。

熱間圧延条件は、特に厳密に管理しなくても化合物の分布が適当であれば、化学エッチング性を

て、0.3μ未満では保水性が不充分であり、また、1.5μを超えると小点再現性が低下する。また、長円形凹部の大きさは平均で、長軸方向10~140μm、短軸方向7~80μmが保水性、小点再現性、レジストの密着性の点から好ましい。この長円形凹部の大きさがこれよりも大きくなると、接着性、小点再現性が何れも低下する。長円形凹部の密度は200~15,000個の範囲とするのがよく、この密度では長円形凹部のフリンジは一部重なり合い、全体として波状模様を形成する。この密度が低いとレジストの接着性、保水性が低下する。

上記のプレスにより長円形凹部が形成されたアルミニウム合金板は、そのままでも平版印刷版用支持体として使用することができるが、さらに、化学エッチング処理を行なうことにより、小さなピッチの凹部を形成させると、平版印刷版としての性能が改善される。即ち、プレス加工だけの砂目は表面に光沢があり、製版を行なった時の小点や印刷作業中の水上り状況等が見え難いという欠点があり、化学エッチングでさらに、微細な凹部

パターンを付与することにより、この問題は解決され、この化学エッチングの溶成分としては、弗化水素酸、硝酸、硫酸等の酸を主体とするものと、苛性アルカリを主体とするものが知られており、濃度範囲は、0.3～30%が一般的である。酸、アルカリ以外に珪酸塩、重クロム酸塩、硝酸塩、弗化アンモニウム、燐酸アンモニウム等の塩を添加して化学エッチングを行なってもよい。

この化学エッチングによって形成される凹構造のピッチは1～10μで、プレスによる凹構造と比べると1桁低い。この微細構造の密度は5000～200,000個/mm<sup>2</sup>であり、プレスによる凹構造の上に重なって形成されている。

このように、アルミニウム合金板上に得られた砂目は、プレスによる大きなピッチの凹構造と化学エッチングによる微細な凹構造がある2重構造であり、従来法のブラシ研磨→化学洗浄→電解エッチングという工程で得られる砂目に比べ、ブラシ研磨という熟練を要する作業がなく、さらに、研磨剤やアルミニウム屑を除去するという工程も電

解エッチング工程も不要となることおよび単に化学エッチングのみで平版印刷版として必要な粗面を形成するものとは異なり、長時間の化学エッチングを施す必要がないこと等において大幅に合理化された方法で作ることができる。

このようにしてアルミニウム合金板上に形成された砂目は、このまま平版印刷版用支持体として使用することができるが、必要に応じ、陽極酸化、化成処理等の処理を施すことも可能であり、陽極酸化処理はこの分野で従来通り行なわれている方法で行なうことができ、具体的には硫酸、燐酸、クロム酸、蔞酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等、或いは、これらの2種以上を組合せた水溶液中で、電流密度1～50A/dm<sup>2</sup>、電解時間15秒～15分、浴温25～75℃で行なうことができ、さらに、陽極酸化後に熱水、珪酸塩、重クロム酸塩、酢酸塩、親水性高分子化合物等を用いて封孔または親水下処理を行なってもよい。

本発明に係る印刷版用高強度アルミニウム合金板に適用される感光性物質は特に限定されるもの

ではなく、従来より良く知られているものを使用することができ、例えば、ジアゾ樹脂とバインダーとからなるネガ作用感光性組成物、〇ーキノンジアジド化合物とバインダーとからなるポジ作用感光性組成物、アジド化合物とバインダーとからなるネガ作用感光性組成物、光二量化型フォトリソマーよりなるネガ作用感光性組成物、光重合型モノマーとバインダーとよりなるネガ作用感光性組成物等が挙げられる。

これらの感光性組成物を適当な溶媒に溶解し、本発明に係る平版印刷版用アルミニウム合金板に塗布し乾燥すれば、感光性平版印刷版用アルミニウム合金板が製造され、これに、被複写物を重ねて露光現像すれば親水性および保水性に優れ、かつ、感光層と砂目との接着性が強固な優れた印刷版が得られる。

表 1

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
No.1本発明	0.06	0.31	0.02	1.51	0.001	0.000	0.005	0.004	Bal
No.2	0.07	0.52	0.02	1.01	0.98	0.001	0.01	0.02	Bal
No.3	0.06	0.31	0.30	0.51	0.004	0.001	0.008	0.006	Bal
No.4	0.07	0.29	0.02	—	—	—	0.02	—	99.6

※ : JIS 1050

この表1に示すNo.1、No.2、No.3、No.4の4種類のものを以下説明する各実施例において供試材として使用する材料である。

実施例

## (実施例1)

硬度(Hv80)、平均粒度 250 $\mu$ の鋼製粒子をインペラー回転数 2000rpm、グリッド投入量 250 Kg/minのショット条件で鋼製ロールに噴射し粗面化された表面を有する圧延ロールを製造した。

このロールに 0.27mmの供試材No. 1を通し、第一圧延の以下率 7.6%、第二圧延率 6%にて圧延処理を行ない、0.235mm厚さの粗面化されたアルミニウム合金を得た。表面の中心線平均粗さは 0.60 $\mu$ 、長円状凹構造の長軸平均長さは 28 $\mu$ 、短軸平均長は 14 $\mu$ 、長円の密度は 2000個/mm<sup>2</sup>であった。

続いて 8%NaOH水溶液中で 80℃×30秒の条件で化学エッチングを施し、平均ピッチが 2 $\mu$ 、密度が 90000個/mm<sup>2</sup>の微細凹構造を付与した。

次に、30%硫酸浴中で 30℃、電流密度 6A/dm<sup>2</sup>の条件で 20秒間陽極酸化処理を行ない砂目を有するアルミニウム合金板Aを作った。

一方、プレス粗面化処理後、化学エッチングを行わずに直ちに陽極酸化処理を行なった砂目を

有するアルミニウム合金板をBとし、比粉砂目とした。

これらのアルミニウム合金板上に付与された砂目A、Bに、下記のO-キノンジアド系感光液を 20mg/dm<sup>2</sup>の膜厚になるよう塗布して感光性印刷版A、Bを得た。

ナフトキノンジアド-5-スルホニルクロライドと $\alpha$ -クレゾール・ホルムアルデヒドノボラックとの縮合物 5.0g

$\alpha$ -クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック (住友デュレス社製) 9.0g

ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学社製) 0.1g

ナフトキノンジアド-4-スルホニルクロライド 0.19g

エチルセロソルブ 100g

このようにして作られた感光性印刷版に、網点チャート、ステップタブレット、ポジフィルムを密着し、メタルハライドランプで露光し、続いてメタ珪酸ソーダ 4%水溶液で現像を行なったとこ

ろA、B何れの試料も5段クリアで2%の網点が再現されていたが、非画像部の反射率(JIS D 5705, 9.1項の方法)が試料Aは1.0%であるのに対し、試料Bは21.3%もあり、小点が著しく見にくかった。続いて、オフセット印刷機(ロランド社バルバ)で印刷試験を行なったが、Aは水上り状態が見易いのに対し、Bは砂目の光沢のために著しく見にくかった。

## (実施例2)

実施例1と同様のプレス条件で供試材No. 2を粗面化した後、10%NaOH水溶液中で 60℃、1分の条件で化学エッチングを施し、平均ピッチが 5.0 $\mu$ 、密度が 14000個/mm<sup>2</sup>の微細凹構造を付与した。さらに、硫酸 20%浴中で浴温 25℃、電流密度 6A/dm<sup>2</sup>の条件で、20秒間陽極酸化処理を行ない、アルミニウム合金板上に砂目Cを得た。比較としてプレス粗面化と陽極酸化処理は砂目Cと同一であるが化学エッチングを省略したアルミニウム合金板に砂目Dを作成した。このようにして作成した砂目A、Bを珪酸ソーダ

1%水溶液で 80℃、1分間の化成処理を行なった後、下記に示す組成のジアゾ系感光液を 17mg/dm<sup>2</sup>の膜厚に塗布し感光性印刷版を得た。

P-ジアゾフェニルアミン・ホルムアルデヒド縮合物のpF<sub>6</sub>塩(ジアゾニウム塩) 0.42g

P-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド・アクリロニトリル・アクリル酸エチルとメタクリル酸の共重合体 6.0g

ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学社製) 0.16g

ポリアクリル酸(日本純薬社製、ジュリマーAC-10L) 0.18g

メチルセロソルブ 100g

この感光性印刷版C、Dに網点チャート、ステップタブレット、ネガフィルムを密着し、メタルハライドランプで露光し、下記組成の現像液で未露光部を除去したところ、何れの印刷版もベタ5段において2%の網点が再現されていた。しかし、化学エッチングを施さない試料Dは非画像部の光沢度が高く(25%)、1%の光沢度の試料Aと比べ

ると小点の見易さという点で劣っている。

次に試料C、Dをオフセット印刷機(ローランド社バルバ)で印刷評価したが、Cに比べてDは水上りの状態が極めて見にくかった。さらに、C、Dの非画像部の汚れにくさ、汚れ回復のし易さについて比較を行なった。印刷中に版への水の供給を停止して汚れが発生するまでの印刷枚数(汚れにくさ)はCが8枚、Dが7枚であった。次に非画像部に全面インキを付着させた状態で水の供給を再開し、非画像部から完全に汚れがなくなるまでの印刷枚数(汚れ回復のし易さ)について比較したところ、Cが37枚、Dが43枚で何れの場合も化学エッチングを施したCの方が優れていた。

#### (実施例3)

実施例1と同様のプレス条件で供試材No.3を粗面化した後、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  100g/lの水溶液中で50℃、1分の条件で化学エッチングを行ない、平均ピッチが10μ、平均密度7000個/mm<sup>2</sup>の微細凹構造を付与した。

次いで、42%磷酸浴中で電流密度3A/dm<sup>2</sup>、

浴温25℃の温度で5分間陽極酸化処理を行ない、下記組成の光二量型フォトポリマー感光液を14mg/dm<sup>2</sup>の膜厚となるように塗布し、感光性印刷版を作った。

P-フェニレンジアクリル酸ジエチルエステル  
と1,4-ジヒドロキシエトキシシクロヘキサン  
との縮合で作られたポリエステル 4.0g

2-ベンゾイルノチレン-1-ノチル-β-ナ  
フトチアゾリン 0.32g

安息香酸 0.16g

ハイドロキノ 0.08g

フタロシアニンブルー顔料 0.8g

モノクロロベンゼン 100ml

このように作られた感光性平版印刷版に網点チャート、ステップタブレット、ネガフィルムを密着してメタルハライドランプで露光し、下記の組成の現像液で未露光部を除去した。

4-ブチロラクトン 500ml

トリエタノールアミン 50ml

グリセリン 50ml

アビエチン酸ノチル 5ml

水添ウッドレジン(ハーキュレスパウダー社の  
ステイベライトレジン) 0.5g

湿潤剤(デュボン社製のゾニールA) 4.5ml

得られた刷版は5段ベタにおいては1%の網点が再現されていた。平版印刷機(ローランド社バルバ)に取付けて印刷試験を行なったところ、水上りも見易く、汚れも発生せずに10万枚の良好な印刷物が得られた。

#### (比較例1)

鋼製ロールを回転させながらロール表面に砥石で研磨し線状模様を有する圧延ロールを得た。この圧延ロールに0.27mmのNo.4のアルミニウム合金板を通し、第一圧延の圧下率7.6%、第二圧延の圧下率6%の圧延を行ない、中心線平均粗さ1.2μの線状模様を有する砂目を得た。

この砂目に実施例3と同一条件で化学エッチング、磷酸アルマイト処理、感光液塗布、露光、現像を行なったところ、中間凹部分に砂目の線状模様が見られ、5段ベタで1%の網点は再現されな

かった。この事実はプレス凹部が波状模様の時のみ良好な網点再現性が得られることを示している。

以上説明したように、本発明に係る平版印刷版用アルミニウム合金板は、網点の再現性がよく、反射率も低く、水上り状態が見易いという平版印刷版として優れた効果を奏するものである。

特許出願人 株式会社 神戸製鋼所外1名

代理人 弁理士 丸 木 良 久



第1頁の続き

⑦発 明 者	川 口	雅 弘	真岡市大谷台町 8 番地
⑧発 明 者	大 村	健 三	真岡市大谷台町16番地